

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

AG-2  
#4



**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : C04B 35/111, 35/622, B01J 2/16		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/27157
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 31. Juli 1997 (31.07.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/00126		(81) Bestimmungsstaaten: AU, CA, CN, CZ, HU, IL, JP, KR, PL, RU, SG, SI, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 13. Januar 1997 (13.01.97)			
(30) Prioritätsdaten: 196 02 525.7 25. Januar 1996 (25.01.96) DE		Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): KORUND LAUFENBURG GMBH (DE/DE); Ferroweg 1, D-79725 Laufenburg (DE).			
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MÖLTGEN, Paul (DE/DE); Steigmattstrasse 2, D-79725 Laufenburg (DE). WILHELM, Pirmin (DE/DE); Uhlandstrasse 26, D-79713 Säckingen (DE). LÜTTE, Martin (DE/DE); Rhinastrasse 15, D-79730 Murg (DE).			
(74) Anwalt: NEUNERT, Peter, Westphal Mussnug & Partner, Waldstrasse 33, D-78048 Villingen-Schwenningen (DE).			
(54) Title: MOULDED SPHERICAL CERAMIC BODY, PRODUCTION PROCESS AND USE			
(54) Bezeichnung: SPHÄRISCHE KERAMIKFORMKÖRPER, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG SOWIE DEREN VERWENDUNG			
(57) Abstract			
The present invention concerns a moulded microcrystalline spherical Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -sintered body, process for its production as well as its use.			
(57) Zusammenfassung			
Die vorliegende Erfindung betrifft mikrokristallin aufgebaute sphärische Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Sinterformkörper, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie deren Verwendung.			

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Sphärische Keramikformkörper. Verfahren zu ihrer Herstellung sowie deren Verwendung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft mikrokristallin aufgebaute sphärische  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Sinterformkörper, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie deren Verwendung.

Die Verfahren zur Herstellung von keramischen Kugeln lassen sich in mechanische, chemische, schmelzmetallurgische und pulvermetallurgische Methoden einteilen.

- 10 Die mechanischen Verfahren beschränken sich im wesentlichen darauf, die Kugelform durch mechanische Bearbeitung wie Schleifen, Polieren oder Mahlen zu erhalten. Voraussetzung ist, daß ein entsprechend vorgefertigter Formkörper vorliegt, der dann mechanisch weiter zur Kugel verarbeitet wird. Die mechanische Herstellung von Kugeln setzt somit häufig voraus, daß im Vorfeld ein schmelzmetallurgisches, chemisches oder pulvermetallurgisches Verfahren eingesetzt wurde, um die
- 15 entsprechenden Formkörper für die Weiterverarbeitung zu erhalten.

- Die chemischen Verfahren sind besonders geeignet, möglichst reine Werkstoffe zu erhalten. Ein Verfahren, das in der neueren Zeit immer häufiger angewandt wird, ist das sogenannte Sol-Gel-Verfahren. Beim Sol-Gel-Verfahren werden ausgehend
- 20 von Metallsalzen mit geeigneten Lösungsmitteln sogenannte kolloidale Lösungen gebildet. Das Lösungsmittel ist meist Wasser und enthält die Metallverbindung in Form von nanoskaligen Oxiden oder Hydroxiden, die mit Hilfe entsprechender Dispergierhilfen oder Stabilisatoren kolloidal gelöst vorliegen. Die Gelierung kann durch pH-Wert-Veränderung, Temperaturveränderung, Alterung und/oder Zusatz
- 25 von Elektrolyten erfolgen. Kugelförmige Gelteilchen erhält man, indem das Sol in ein die Gelbildung förderndes Medium eingetropft wird oder einem solchem Medium in Gasform ausgesetzt wird. Die kugelförmigen Gelteilchen werden anschließend getrocknet, kalzinert und gesintert.

- Sol-Gel-Verfahren zur Herstellung von Keramikugeln werden z.B. in der GB-A
- 30 1 032 105, der DE-A 3 035 845, der DE-A 2 147 472, der DE-A 2 733 384 und der DE-B 2 753 503 beschrieben. Die vorgenannten Verfahren beziehen sich meist auf die Herstellung von Brenn- oder Brutstoffpartikeln auf Basis von Thorium

oder Uran. Die EP-A 0 224 375 beschreibt die Herstellung von transparenten sphärischen Mikrokugeln auf Basis von Zirkonoxid über den Sol-Gel-Weg.

5 Die Sol-Gel-Verfahren sind technisch aufwendig, erfordern relativ teure Rohstoffe und sind aus ökologischer Sicht nicht unproblematisch, da als Stabilisatoren für das Sol häufig anorganische Säuren wie Salpetersäure oder Salzsäure eingesetzt werden, die später beim Kalzinieren oder Sintern als Chlorgas oder nitrose Gase wieder freigesetzt werden.

10 Schmelzmetallurgisch lassen sich Keramikugeln durch Eintropfen der flüssigen Schmelze in ein Kühlmedium, durch Verblasen der Schmelze mit Luft oder durch Verdüsen der flüssigen Schmelze mit einem Luft/Wasser-Gemisch herstellen. Ein elegantes Verfahren ist auch die Herstellung von sphärischen Keramikeilchen über rotierende Scheiben, wobei die Schmelze auf rotierende Scheiben gegossen wird, die dann die noch flüssige Schmelze in Tropfenform wegschleudern. Die Tropfen erstarren dabei relativ schnell zu festen Keramikugeln. Es ist jedoch schwierig  
15 über diese Verfahren, die sehr gut für die Gewinnung von Metallen geeignet sind, reine und kompakte sphärische Keramikpartikel zu erhalten.

Die pulvermetallurgischen Verfahren gewinnen in der neueren Zeit für die Herstellung von sphärischen Keramikpartikeln eine immer größer werdende Bedeutung. Eines der wichtigsten Verfahren aus dieser Gruppe ist die Agglomeration. Das  
20 Prinzip der Agglomeration ist die Zusammenballung einzelner Pulverteilchen durch systematische Bewegung eines Pulverbettes. Meist müssen dem Pulver noch Bindemittel hinzugegeben werden, wobei man je nach Pulverart flüssige oder feste Bindemittel auswählt. Technisch haben die flüssigen Bindemittel die größte Bedeutung, bei denen die wäßrigen und alkoholischen Systeme aufgrund ihrer guten  
25 Handhabbarkeit dominieren. Bei den Verfahren mit festen Bindemittel werden meist Wachse oder Stearate als haftfördernde Mittel zugesetzt.

Bei den trockenen Verfahren, die ohne Zusätze von haftfördernden Mitteln arbeiten, kommt der Luftfeuchtigkeit eine bedeutende Rolle zu.

30 Üblicherweise werden für die Pulveragglomeration Behälter oder Mischer verwendet, die systematisch auf unterschiedliche Art bewegt werden, wobei auch mehrere Bewegungsarten miteinander kombiniert werden können.

5 So beschreiben die GB-A 1 344 870 und die GB-A 1 344 869 die Herstellung von sphärischen keramischen Formkörpern, bei denen Wachse und Stearate als Bindemittel eingesetzt werden. Die JP-A 05 137 997 beschreibt die Herstellung von sphärischen Zirkonoxid-, Aluminiumoxid- und Mullitformkörpern unter Einsatz von Wasser, wäßriger Lösung von Carboxy-Methyl-Cellulose, Polyvinyl-Alkohol und/oder Polyäthylen-Glykol als Bindemittel. Die DE-B 1 229 055 beschreibt die Herstellung von Tonerdekugeln durch Umwälzen von aktivierter Tonerde in einer zylinderartigen Kugelformmaschine unter gleichzeitigem Besprühen mit Wasser.

10 Die Forderung nach preiswerten, hochreinen, verschleißarmen Keramikugeln von hoher mechanischer Festigkeit, für den Einsatz z.B. als Mahlkörper, als Kugellager, können alle o.g. Verfahren nicht oder nur bedingt erfüllen.

15 Die DE-A 3 507 376 beschreibt ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Herstellung von Granulaten mit enger Korngrößenverteilung, bei dem das zu granulierende Produkt in flüssiger Form in ein Wirbelbett eingesprüht und dort auf entsprechende Keime aufgetragen wird. Die Granulatgröße wird durch die Stärke des Sichtgasstromes eines Zick-Zack-Sichters eingestellt. Ähnliche Verfahren bzw. Weiterentwicklungen der sogenannten Wirbelschicht-Sprühgranulation werden in der DE-A 3 808 277 und der DE-A 4 304 405 beschrieben.

20 Üblicherweise wird die Wirbelschicht-Sprühgranulation zur Trocknung und Agglomeration von agrochemischen Wirkstoffen (Fungizide, Insektizide, Herbizide, Wachstumsregulatoren und Düngemittel), Schädlingsbekämpfungsmitteln, pharmakologisch wirksamen Stoffen, Nährstoffen, Süßstoffen, Farbstoffen und anorganisch und organischen Chemikalien eingesetzt. Dabei können neben der aktiven Komponente und dem Verdünnungsmittel auch inerte Füllmaterialien, Dispergiermittel, Bindemittel und/oder sonstige Zusatzstoffe, wie zum Beispiel Konservierungsmittel und Farbstoffe im einzusprühenden flüssigen Produkt vorhanden sein.

30 Die über die Wirbelschicht-Sprühgranulation gewonnenen Granulat-Partikel zeichnen sich durch eine einheitliche Form und hohe Festigkeit aus, wodurch die Handhabung, Dosierung und Verarbeitung des ursprünglich feinpulvrigen Stoffes erleichtert oder sogar erst ermöglicht wird. Aufgrund ihrer mikroporösen Struktur und der damit verbundenen hohen Oberfläche lassen sich die Granulate spontan re-dispergieren, wodurch das Verfahren für die Verarbeitung von agrochemischen

Wirkstoffen, Schädlingsbekämpfungsmitteln und pharmakologisch wirksamen Stoffen prädestiniert ist.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist somit die Bereitstellung von sphärischen Sinterformkörpern, die die beschriebenen Nachteile des Standes der Technik nicht aufweisen. Überraschenderweise wurde nun bei Trocknungsversuchen mit keramischen Pulver-Suspensionen auf Basis von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  festgestellt, daß es mit der Wirbelschicht-Sprühgranulation gelingt, außerordentlich dichte Grünkörper zu erhalten, die sich ohne zusätzliche Manipulation, wie z.B. Kompaktieren, direkt zu einem dichten Keramikkörper sintern lassen. Aufgrund der hohen Gründichte des Granulates und der Feinheit und Sinteraktivität des Ausgangspulvers gelingt es, das Kornwachstum während des Sinterprozesses nahezu vollständig zu unterdrücken, so daß ein mikrokristallin aufgebauter sphärischer Keramikformkörper resultiert, der sich durch besondere Zähigkeit und Verschleißfestigkeit auszeichnet.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit mikrokristallin aufgebaute sphärische Sinterformkörper auf Basis von  $\alpha$ -Aluminiumoxid, wobei die mittlere Korngröße  $d_{50}$  der Primärkristalle bevorzugt unter  $3\text{ }\mu\text{m}$  liegt, die Durchmesser der Sinterformkörper zwischen  $0,01$  und  $10\text{ mm}$  liegen und die Sinterformkörper eine Härte von  $>16\text{ GPa}$  ( $\text{HV}_{200}$ ) und eine Dichte von  $>95\%$  der theoretischen Dichte TD aufweisen. Besonders gute Eigenschaften weisen erfindungsgemäße mikrokristallin aufgebaute sphärische Sinterformkörper auf, deren mittlere Korngröße der Primärkristalle  $d_{50} < 1\text{ }\mu\text{m}$ , insbesondere  $d_{50} < 0,4\text{ }\mu\text{m}$ , beträgt. Weiterhin weisen die erfindungsgemäßen Sinterformkörper bevorzugt Härten ( $\text{HV}_{200}$ )  $>19\text{ GPa}$  und Dichten  $>98\%$  der theoretischen Dichte TD auf. Die erfindungsgemäßen Sinterformkörper weisen bevorzugt einen  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt  $>99\text{ Gew.-%}$  auf. Sie können neben  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  eine oder mehrere Komponenten aus der Gruppe der Oxidelemente Co, Cr, Fe, Hf, Mg, Mn, Nb, Ni, Seltene Erden, Si, Ti, V, Zn und Zr enthalten, wobei deren Anteil weniger als  $50\text{ Gew.-%}$ , bevorzugt weniger als  $20\text{ Gew.-%}$ , besonders bevorzugt weniger als  $10\text{ Gew.-%}$ , jeweils bezogen auf den Gesamtstoffanteil beträgt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen mikrokristallinen sphärischen Sinterformkörper, wobei eine  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -haltige Suspension einer Wirbelschicht-Sprühgranulation unterzogen wird, und die so erhaltenen Grünkörper anschließend bei Temperaturen zwischen  $1\text{ }200$  und  $1\text{ }600^\circ\text{C}$  gesintert werden.

Als Ausgangsstoff werden beim erfindungsgemäßen Verfahren feinteilige Feststoffe eingesetzt, die zur Herstellung der Suspension auf eine mittlere Teilchengröße von  $<3\text{ }\mu\text{m}$ , bevorzugt  $<1\text{ }\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt  $<0,4\text{ }\mu\text{m}$ , herabgemahlen und/oder desagglomert werden. Die Zerkleinerung kann vorteilhaft  
5 mittels einer Vibrationsmühle, eines Attritors oder einer Rührwerkskugelmühle vorgenommen werden bzw. durch eine zusätzliche Naßvermahlung auf die gewünschte Korngröße erfolgen. Vorzugsweise enthält die Suspension einen Feststoffgehalt 5 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 50 Gew.-%, wobei die Suspension 0,5 bis 5 Gew.-% organische Stabilisatoren, bezogen auf den Feststoffgehalt als  
10 Dispergierhilfen enthält. Als Lösungsmittel wird vorzugsweise Wasser eingesetzt. Der Einsatz anderer Lösungsmittel wie z.B. Alkohole, Ketone oder anderer polarer organischer Flüssigkeiten ist auch möglich. Häufig sprechen jedoch ökologische und ökonomische Gründe dagegen.

Die Stabilisierung der Suspension kann sterisch oder elektrostatisch erfolgen. Im  
15 Falle der sterischen Stabilisierung können sämtliche bekannten Dispergierhilfen eingesetzt werden. Als solche eignen sich insbesondere Polyacrylsäuren, Polyglykolsäuren, Polymethacrylsäuren, organische Basen wie Triethylamin oder Carbonsäuren wie Essigsäure oder Propionsäure. Bevorzugt enthält die Suspension zwischen 0,5 und 5 Gew.-% entsprechender organischer Stabilisatoren. Im Falle  
20 der elektrostatischen Stabilisierung können vorteilhaft flüchtige anorganische Säuren wie Salpetersäure oder Salzsäure sowie Ammoniak als Base eingesetzt werden.

Die Stabilisierung der Suspension erfolgt entweder schon vor der Vermahlung oder nach der Vermahlung mit Hilfe eines Dispergators, wodurch eine schnelle und  
25 gleichmäßige Verteilung des Stabilisators gewährleistet ist. Bevorzugt vor, aber auch während und nach der Stabilisierung, können der Suspension Sinteradditive und Bindemittel zugesetzt werden. Als Sinteradditive kommen sämtliche bekannten Sinterhilfen für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bzw. deren Vorstufen in Frage.

Bevorzugt enthält die erfindungsgemäße Suspension 0,5 bis 10 Gew.-% eines oder  
30 mehrerer Bindemittel aus der Gruppe Methylcellulose, Dextrin, Zucker, Stärke, Alginate, Glykole, Polyvinylpyrrolidon, Ligninsulfonat, Gummiarabicum, Polyvinylalkohol und Polyvinylacetat, bezogen auf den Feststoffgehalt der Suspension. Ebenso vorteilhaft kann die Suspension 0,5 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer Bindemittel aus der Gruppe Wasserglas, Kieselsol und Boehmit-Sol enthalten.



Die Granulation wird vorzugsweise an Luft durchgeführt und kann in einer Wirbelbettapparatur angefahren werden, die bereits Startgranulat enthält. Es ist jedoch auch möglich, die Granulation in einer leeren Apparatur zu starten, wobei die Wirbelbettgranulation als Sprühtrocknung beginnt und in situ Keime erzeugt werden.

Die zu granulierende Suspension wird dabei durch Sprühdüsen in das Wirbelbett eingebracht. Besonders vorteilhaft ist die Verwendung von Zweistoffdüsen. Als Zerstäubungsgas kann jedes unter den Arbeitsbedingungen inerte Gas verwendet werden. Für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wird vorzugsweise Luft eingesetzt. Die Menge an Zerstäubergas kann innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden und richtet sich im allgemeinen nach den Apparate-Dimensionen und nach der Art und Menge des einzusprühenden Produktes. Die Temperatur des Zerstäubungsgas-Stromes bzw. die Lufteintrittstemperatur ist ebenfalls innerhalb eines größeren Bereichs variabel. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 20 und 350°C. Die Sichtgas-Temperaturen sind ebenfalls innerhalb eines größeren Bereichs variabel. Auch hier arbeitet man bevorzugt in einem Bereich zwischen 20 und 350°C. Die Menge und Geschwindigkeit des Sichtgases richtet sich nach der Dichte und der gewünschten Korngröße des Granulats.

Die Korngröße kann primär durch Gasstrom und Geschwindigkeit des Sichtergases gesteuert werden. Mit dem in der DE-A 3 507 376 beschriebenen Zick-Zack-Sichter ist es im Falle des Aluminiumoxids möglich, gezielt ein enges Kornband im Korngrößenbereich zwischen 0,01 und 10 mm mit einer Bandbreite  $\leq 1$  mm einzustellen.

Das fertige Granulat kann direkt - oder bevorzugt nach einem Kalzinier-Zwischenschritt bei Temperaturen zwischen 300 und 600°C - bei Temperaturen zwischen 1200 und 1600°C gesintert werden. Als Sinteröfen können Drehrohröfen, Durchschuböfen oder Kammeröfen eingesetzt werden. Besonders vorteilhaft wird die Sinterung einem direkt oder indirekt beheizten Drehrohröfen durchgeführt, in dem hohe Aufheizraten, kombiniert mit kurzen Verweilzeiten, realisiert werden können, wodurch die Herstellung dichter Sinterkörper, ohne daß es zu einem starkem Kristallwachstum kommt, begünstigt wird.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gelingt die Herstellung von sphärischen hochdichten mikrokristallinen und hochreinen Sinterkörpern mit einer hohen Härte.

und Verschleißfestigkeit, deren mittlere Primärkristallitgröße bevorzugt unter 1 µm liegt und deren Durchmesser beliebig zwischen 0,01 und 10 mm eingestellt werden kann.

5 Aufgrund dieser Eigenschaften eignen sich die erfindungsgemäßen Sinterkörper hervorragend als Mahlkugeln, Isoliermaterialien, Füllstoffe, für den Einsatz als verschleißfeste Zusätze für Lamine und Lacke, für den Einsatz in Kugellagern, als Katalysatorträger oder ähnliches.

10 Gegenstand dieser Erfindung ist somit auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Sinterkörper als Mahlkugeln, Isoliermaterial, Füllstoff, Kugellager, Katalysatorträger und Zusatz in Laminaten und Lacken.

Im folgenden wird die Erfindung beispielhaft erläutert, ohne daß darin eine Einschränkung zu sehen ist.

**Beispiel 1**

5 70 kg  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit einer mittleren Korngröße von  $d_{50} = 1,5 \mu\text{m}$  wurde in Form eines 50 %-igen wäßrigen Schlickers, der mit Hilfe einer Polyacrylsäure als Dispergierhilfe stabilisiert wurde, in einer Rührwerkskugelmühle auf eine mittlere Korngröße von  $d_{50} = 0,4 \mu\text{m}$  vermahlen. Der  $d_{90}$  -Wert der Suspension lag bei  $0,9 \mu\text{m}$ . Die Suspension wurde mit destilliertem Wasser auf einen Feststoffgehalt von 30 Gew.-% verdünnt und mit 10 l einer 10 %igen wäßrigen Suspension eines Polyvinylalkohols als Binder (Mowiol 8/88, Hoechst AG Deutschland) versetzt.

10 Anschließend wurde die Suspension in einem Wirbelschicht-Sprühgranulator (AGT 150, Fa. Glatt Deutschland) bei einer Lufteintrittstemperatur von 95°C, einer Schichttemperatur von 45°C, einem Sprühdruck von 3 bar und einer Sprührate von 70 g/min verarbeitet. Zur Keimbildung wurde eine feine Granulatfraktion mit einer mittleren Granulatgröße von 0,2 mm, die bei einer vorangegangenen Wirbelschicht-Sprühgranulation über eine in situ Keimbildung gewonnen worden war,  
15 eingesetzt. Die Abtrennung des gewünschten Granulats erfolgte über einen Zick-Zack-Sichter, der mit 9 Nm<sup>3</sup>/h Luft betrieben wurde. 70 Gew.-% des so gewonnenen Granulats hatte einen Durchmesser zwischen 0,8 und 1,2 mm, bei ca. 20 Gew.-% lag der Durchmesser zwischen 0,3 und 0,8 mm und ca. 10 Gew.-% der Granulate hatten einen Durchmesser von  $\geq 1,2 \text{ mm}$ . Die Restfeuchte der Granulate  
20 lag unter 1 %.

Die Granulate wurden bei 500°C kalziniert und anschließend bei 1480°C in einem Kammerofen gesintert.

Die gesinterten Formkörper hatten eine Dichte von 98,3 % der TD und eine Härte von 18,7 GPa (HV = 0,2). Die mittlere Primärkristallitgröße lag bei  $0,8 \mu\text{m}$ .

25 **Beispiel 2**

Wie Beispiel 1, als Binder wurden jedoch 2 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon, bezogen auf den Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt, eingesetzt.

Die gesinterten Formkörper hatten eine Dichte von 96,5 % der TD und eine Härte von 17,6 GPa (HV 0,2). Die mittlere Primärkristallitgröße lag bei  $0,8 \mu\text{m}$ .

**Beispiel 3**

Wie Beispiel 1, die Abtrennung des gewünschten Granulats erfolgte über eine Sickerkammer, in der mehrere Zick-Zack-Sichter hintereinandergeschaltet waren. Die Luftmenge wurde so eingestellt, daß 98 Gew.-% der ausgetragenen Granulate  
5 einen Durchmesser zwischen 0,5 und 0,7 mm hatten. Die Sinterung wurde direkt, ohne die Kalzinierung als Zwischenschritt, in einem Drehrohrföfen bei 1480°C gesintert.

Die gesinterten Formkörper hatten eine Dichte von 98,6 % der TD und eine Härte von 19,5 GPa (HV 0,2). Die mittlere Primärkristallitgröße lag bei 0,6 µm.

**Beispiel 4 (Einsatz als Mahlkörper)**

Handelsübliches  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit einer mittleren Korngröße  $d_{50}$  von  $1,5 \mu\text{m}$  wurde in einer Rührwerkskugelmühle (Typ PMC 25 TEX, Fa. Drais) 8 Stunden naßvermahlen. Die Slurry hatte einen Feststoffgehalt von 50 Gew.-%. Die Mahlung wurde im Kreislauf betrieben, wobei die Batchgröße 70 kg  $\text{Al}_2\text{O}_3$  betrug. Die Mahlkörperfüllung lag in allen getesteten Fällen bei 65 Vol.-%. Der Mahlkörperverschleiß wurde nach der Mahlung durch einfaches Auswiegen bestimmt.

	Mahlkörper nach Beispiel 1	handelsübl. $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mahlk.	handelsübl. YTZ-Mahlk.	handelsübl. $\text{Al}_2\text{O}_3$ Mahlk.
chemische Zusammensetzung [Gew.-%]	95 % $\text{Al}_2\text{O}_3$	99,5 % $\text{Al}_2\text{O}_3$	95 % $\text{ZrO}_2$ 5 % $\text{Y}_2\text{O}_3$	86 % $\text{Al}_2\text{O}_3$ 11 % $\text{SiO}_2$ 3 % Sonstige
Kugeldurchmesser	1 mm	1 mm	1 mm	1 mm
Mahlkörperverschleiß	3 Gew.-%	20 Gew.-%	5 Gew.-%	7 Gew.-%
Produktfeinheit $d_{90}$	$0,95 \mu\text{m}$	$1,18 \mu\text{m}$	$0,95 \mu\text{m}$	$1,22 \mu\text{m}$
Produktfeinheit $d_{50}$	$0,46 \mu\text{m}$	$0,60 \mu\text{m}$	$0,42 \mu\text{m}$	$0,63 \mu\text{m}$

Bei den Ergebnissen mit den YTZ-(Yttrium-stabilisiertes Zirkonoxid)Mahlkörpern ist zu berücksichtigen, daß die Mahlkugeln wesentlich teurer sind als die erfindungsgemäßen sphärischen Sinterkörper, so daß sich die Mahlkosten bei gleich gutem Ergebnis auf mindestens das zehnfache im Vergleich zu den Kosten beim Einsatz der erfindungsgemäßen Mahlkugeln belaufen werden.

Patentansprüche

1. Mikrokristallin aufgebaute sphärische Sinterformkörper auf Basis von  $\alpha$ -Aluminiumoxid, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Korngröße  $d_{50}$  der Primärkristalle bevorzugt unter  $3\text{ }\mu\text{m}$  liegt, die Durchmesser der Sinterformkörper zwischen  $0,01$  und  $10\text{ mm}$  liegen und die Sinterformkörper eine Härte von  $\geq 16\text{ GPa}$  ( $\text{HV}_{200}$ ) und eine Dichte von  $\geq 95\%$  der theoretischen Dichte TD aufweisen.  
5
2. Sphärische Sinterformkörper gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Korngröße der Primärkristalle Größe  $d_{50} \leq 1\text{ }\mu\text{m}$  beträgt.
- 10 3. Sphärische Sinterformkörper gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Korngröße der Primärkristalle  $d_{50} \leq 0,4\text{ }\mu\text{m}$  beträgt.
4. Sphärische Sinterformkörper gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Härte ( $\text{HV}_{200}$ )  $\geq 19\text{ GPa}$  und die Dichte  $\geq 98\%$  der theoretischen Dichte TD betragen.  
15
5. Sphärische Sinterformkörper gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt  $\geq 99\text{ Gew.}\%$  beträgt.
6. Sphärische Sinterformkörper gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie neben  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  eine oder mehrere Komponenten aus der Gruppe der Oxide der Elemente Co, Cr, Fe, Hf, Mg, Mn, Nb, Ni, Seltene Erden, Si, Ti, V, Zn und Zr enthalten, wobei deren Anteil weniger als  $50\text{ Gew.}\%$ , bevorzugt weniger als  $20\text{ Gew.}\%$ , besonders bevorzugt weniger als  $10\text{ Gew.}\%$ , jeweils bezogen auf den Gesamtfeststoffanteil, beträgt.  
20  
25
7. Verfahren zur Herstellung der mikrokristallinen sphärischen Sinterformkörper gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß eine  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -haltige Suspension einer Wirbelschicht-Sprühgranulation unterzogen wird und die so erhaltenen Grünkörper anschließend bei Temperaturen zwischen  $1200$  und  $1600^\circ\text{C}$  gesintert werden.  
30

8. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Feststoffe zur Herstellung der Suspension auf eine mittlere Teilchengröße von  $\leq 3 \mu\text{m}$ , bevorzugt  $\leq 1 \mu\text{m}$ , besonders bevorzugt  $\leq 0,4 \mu\text{m}$ , herabgemahlen und/oder desagglomeriert werden.
- 5 9. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 7 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Suspension einen Feststoffgehalt von 5 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 15 - 50 Gew.-%, aufweist und die Suspension 0,5 - 5 Gew.-% organische Stabilisatoren, bezogen auf den Feststoffgehalt, als Dispergierhilfen enthält.
- 10 10. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Suspension 0,5 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer Bindemittel aus der Gruppe Methylcellulose, Dextrin, Zucker, Stärke, Alginate, Glykole, Polyvinylpyrrolidon, Ligninsulfonat, Gummiarabicum, Polyvinylalkohol und Polyvinylacetat, bezogen auf den Feststoffgehalt der  
15 Suspension, enthält.
11. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Suspension 0,5 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer Bindemittel aus der Gruppe Wasserglas, Kieselöl und Boehmit-Sol enthält.
- 20 12. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 7 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Sprühgranulat vor dem Sintern bei Temperaturen zwischen 300 und 600°C kalziniert wird.
- 25 13. Verwendung der sphärischen mikrokristallinen Sinterformkörper gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12 als Mahlkugeln, Isoliermaterial, Füllstoff, Katalysatorträger, verschleißfester Zusatz von Laminaten oder Lacken sowie für den Einsatz in Kugellagern.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 97/00126

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C04B35/111 C04B35/622 B01J2/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C04B B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 083 974 A (DRESSER INDUSTRIES, INC.) 20 July 1983 see page 3, line 9 - line 33 see page 5, paragraph 3 - page 6, paragraph 3 see claims 1,2; examples 1-3 ---	7,9,10, 13
X	DE 42 01 615 A (TRIDELTA AG) 29 July 1993  see page 2, line 31-38 see claim 1; examples 1-3 ---	7,9,10, 13
A	EP 0 147 327 A (COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE) 3 July 1985 see page 3, line 5 - page 4, line 3 see page 10, line 31 - page 11, line 3; examples 1,3 --- -/-	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 April 1997

Date of mailing of the international search report

13.05.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Luethe, H



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 97/00126

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>           DATABASE WPI            Week 8720            Derwent Publications Ltd., London, GB;            AN 87-140294            XP002030273            &amp; JP 62 079 841 A (TEIKOKU KAKO CO., LTD.)            , 13 April 1987            see abstract            -----         </p>	1-13

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/00126

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 83974	A	20-07-83	AU 562202 B	04-06-87
			AU 1001383 A	14-07-83
			AU 551409 B	01-05-86
			AU 1001483 A	14-07-83
			BR 8300044 A	13-09-83
			BR 8300045 A	13-09-83
			CA 1191020 A	30-07-85
			CA 1194685 A	08-10-85
			EP 0087852 A	07-09-83
			US 4440866 A	03-04-84
-----				
DE 4201615	A	29-07-93	NONE	
-----				
EP 147327	A	03-07-85	FR 2557566 A	05-07-85
			DE 3474521 A	17-11-88
			WO 8503014 A	18-07-85
			JP 61500834 T	01-05-86
			US 4654048 A	31-03-87
-----				

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/00126

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
 IPK 6 C04B35/111 C04B35/622 B01J2/16

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)  
 IPK 6 C04B B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 083 974 A (DRESSER INDUSTRIES, INC.) 20.Juli 1983 siehe Seite 3, Zeile 9 - Zeile 33 siehe Seite 5, Absatz 3 - Seite 6, Absatz 3 siehe Ansprüche 1,2; Beispiele 1-3 ---	7,9,10, 13
X	DE 42 01 615 A (TRIDELTA AG) 29.Juli 1993  siehe Seite 2, Zeile 31-38 siehe Anspruch 1; Beispiele 1-3 ---	7,9,10, 13
A	EP 0 147 327 A (COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE) 3.Juli 1985 siehe Seite 3, Zeile 5 - Seite 4, Zeile 3 siehe Seite 10, Zeile 31 - Seite 11, Zeile 3; Beispiele 1,3 ---	1-6
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- \* "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \* "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \* "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelsfrei erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \* "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \* "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\* "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\* "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nabeliegend ist

\* "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25.April 1997

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

13.05.97

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Luethe, H

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/00126

C(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>DATABASE WPI  Week 8720  Derwent Publications Ltd., London, GB;  AN 87-140294  XP002030273  &amp; JP 62 079 841 A (TEIKOKU KAKO CO., LTD.)  , 13.April 1987  siehe Zusammenfassung  -----</p>	1-13

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/00126

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 83974 A	20-07-83	AU 562202 B	04-06-87
		AU 1001383 A	14-07-83
		AU 551409 B	01-05-86
		AU 1001483 A	14-07-83
		BR 8300044 A	13-09-83
		BR 8300045 A	13-09-83
		CA 1191020 A	30-07-85
		CA 1194685 A	08-10-85
		EP 0087852 A	07-09-83
		US 4440866 A	03-04-84
DE 4201615 A	29-07-93	KEINE	
EP 147327 A	03-07-85	FR 2557566 A	05-07-85
		DE 3474521 A	17-11-88
		WO 8503014 A	18-07-85
		JP 61500834 T	01-05-86
		US 4654048 A	31-03-87